

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128638

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl. C04B 35/495
C01G 55/00
C23C 14/34
H01B 3/12

(21)Application number : 10-310197

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.10.1998

(72)Inventor : TAKAHASHI DAISUKE

NOGUCHI YUKIO

SUZUKI HIDESHI

(54) STRONTIUM RUTHENATE SINTERED COMPACT, ITS PRODUCTION AND SPUTTERING TARGET USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric film good for use in a sputtering target by providing a specific value or above of density and regulating the amount of Sr within a specified range expressed in terms of molar ratio based on Ru.

SOLUTION: This sintered compact has 3.5 g/cm³ density and the amount of Sr is 1.1 to 1.3 times expressed in terms of molar ratio based on Ru. The sintered compact is produced by mixing 40-70% of strontium carbonate with 60-30% of ruthenium oxide expressed in terms of weight ratio and then passing the resultant mixture through a calcining and a baking steps. The calcination is preferably carried out at 1,100-1,400° C. Water and an organic binder are added to the resultant calcined powder to provide a slurrylike state. The obtained slurry is mixed and then spray-dried. The powder is subsequently formed with a metal mold forming method, a cold isostatic pressing method, etc., by taking the shape, size, etc., of the sintered compact into consideration. The forming pressure is preferably 1.0 t/cm². The baking of the formed compact is preferably performed at 1,500-1,700° C. At this time, a baking jig made of zirconia or a spinel is preferably used as the baking jig.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128638

(P 2 0 0 0 - 1 2 8 6 3 8 A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C04B 35/495		C04B 35/00	J 4G030
C01G 55/00		C01G 55/00	4G048
C23C 14/34		C23C 14/34	A 4K029
H01B 3/12	326	H01B 3/12	326 5G303

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-310197

(22) 出願日 平成10年10月30日(1998.10.30)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 高橋 大輔

滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀工場内

(72) 発明者 野口 幸雄

滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀工場内

(72) 発明者 鈴木 秀史

滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀工場内

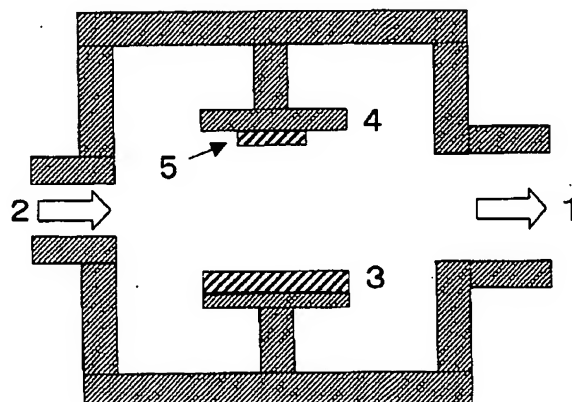
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルテニウム酸ストロンチウム焼結体とその製造方法及びこれを用いたスパッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】 ルテニウム酸ストロンチウム焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた場合、良好な誘電体膜を得られるようにする。

【解決手段】 炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムから仮焼合成したルテニウム酸ストロンチウム仮焼粉を原料として用いることにより、密度 3.5g/cm^3 以上の高密度なルテニウム酸ストロンチウム焼結体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウム酸ストロンチウムの化学組成をもち、密度が 3.5g/cm^3 以上であり、焼結体中のストロンチウム量がルテニウムに対してモル比で1.1から1.3倍であることを特徴とするルテニウム酸ストロンチウム焼結体。

【請求項2】炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムを仮焼合成してルテニウム酸ストロンチウム仮焼粉を作成し、得られたルテニウム酸ストロンチウム仮焼粉を所定形状に作成し、焼成する工程からなるルテニウム酸ストロンチウム焼結体の製造方法。

【請求項3】上記炭酸ストロンチウムを40～70重量%と、酸化ルテニウムを60～30重量%の範囲で調合し、1100～1400℃で仮焼合成した後、1500～1700℃で焼成温度することを特徴とする請求項2記載のルテニウム酸ストロンチウム焼結体の製造方法。

【請求項4】請求項1記載のルテニウム酸ストロンチウム焼結体から成ることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンピューター用メモリーなどに用いられるルテニウム酸ストロンチウム膜をスパッタリングにて形成するための、ルテニウム酸ストロンチウムターゲットの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】次世代の半導体メモリーのキャパシタとして電極に酸化ルテニウム、強誘電膜にBST（バリウム・ストロンチウム・チタン）を用いることが考えられるが、その一方で両者の結合性が問題となっている。そこでこれらの間にルテニウム酸ストロンチウムを挟むことにより、密着性をあげることが望まれており、このルテニウム酸ストロンチウムの膜を形成するためにはスパッタリングが用いられる。

【0003】図1に一般的なスパッタ装置の概略図を示す。真空チャンバー中に二枚の対向電極（陰極（ターゲット）3、陽極4）を置き、高電圧をかける。ガス導入口2により供給されたArガスはグロー放電を生じ、生成した正イオンは電場中で加速され、原料である陰極（ターゲット）3の表面に衝突する。そのため、ターゲット表面の原子、分子は運動量をもって真空中にはね飛ばされ、基板5上に堆積する。したがって、陰極3を成すターゲットをルテニウム酸ストロンチウムの焼結体で形成しておけば、基板5上にルテニウム酸ストロンチウムの膜を形成することができる。このようにして薄膜を生成する手法をスパッタリングという。

【0004】従来のターゲットを成すルテニウム酸ストロンチウムターゲットは、酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの粉体を混合したのち成形、焼成を経て作製さ

れていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記スパッタリングは真空中で行われ、このとき真空度が低いとスパッタリングの効率は低下する。ところが、従来のルテニウム酸ストロンチウム焼結体の製造方法では、高密度なものを製造することが出来なかったため、ターゲット自体が内部に気孔（空気）を含みこれが高真空の条件の妨げとなっていた。そのため従来のルテニウム酸ストロンチウムのターゲットはスパッタリングの効率が非常に悪く実用的なものではなかった。

【0006】また、ルテニウム酸ストロンチウムをスパッタすると、スパッタリング中にストロンチウムが蒸発し、スパッタ膜中のストロンチウムがスパッタリングターゲットの組成よりも減少し、特性が低下するという問題があった。このため従来のルテニウム酸ストロンチウム焼結体はスパッタリングターゲットとして用いることができなかった。

【0007】

20 【課題を解決するための手段】本発明では、炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムから仮焼合成したルテニウム酸ストロンチウム仮焼粉を原料として用いることにより、密度 3.5g/cm^3 以上の高密度なルテニウム酸ストロンチウム焼結体を得るようにしたものである。これにより、得られた焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた場合、良好な誘電体膜を得ることができる。

30 【0008】また、ルテニウム酸ストロンチウム焼結体をスパッタリングターゲットとして用いるためには、スパッタリング中にストロンチウムが蒸発するためにストロンチウム量を過剰にしておかなければならない。一方ストロンチウムの量が多すぎてもスパッタリング後ストロンチウムが不純物として残ってしまうため特性が低下する。このことから、種々実験を行った結果、スパッタリングターゲットとして適当なルテニウム酸ストロンチウム焼結体中のストロンチウムのルテニウムに対するモル比は1.1から1.3であることを見いだした。

40 【0009】本発明は、炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムの調合比を、重量比で炭酸ストロンチウムが40から70%、酸化ルテニウムが60から30%で調合したのち、仮焼温度・焼結温度を制御することにより、焼結体中のストロンチウムがルテニウムに対してモル比で1.1から1.3倍であるルテニウム酸ストロンチウム焼結体を製造することができる。この焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた場合、良好な誘電体膜を得ることができる。

50 【0010】さらに、仮焼温度は1100から1400℃が望ましい。1100℃以下の場合、未反応の炭酸ストロンチウムが残り、焼結体の密度を低下させる。1400℃以上では粒成長が大きくなり、焼結性が低下する。

【0011】本発明では、上記の仮焼粉に水、有機系バインダーを加えスラリー状にしたのち混合し、噴霧乾燥する。粉末は、望むべき焼結体形状、サイズ等を考慮し、金型成形、冷間静水圧プレスなどの成形法の中から最も適した成形法により成形する。この時の成形圧としては、緻密な焼結体を得る為、最低でも0.8ton/cm²、好ましくは、1.0ton/cm²以上で成形すると良い。

【0012】成型体の焼成は1500から1700℃で行う。1500℃以下の場合、密度が上がらずスパッタリングターゲットとして用いることができない。また、1700℃以上では、台版と反応してしまい、焼結体の形状を維持することが難しくなる。また、ルテニウム酸ストロンチウムは通常、焼成治具としてよく使われるアルミナとの反応性が高いため、ジルコニアまたはスピネルを焼成治具として用いる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0014】実施例1

重量比で炭酸ストロンチウム60%、酸化ルテニウム40%の原料をボールミルで混合してスラリーとし、乾燥後、1230℃で仮焼合成したルテニウム酸ストロンチウム仮焼粉を得た。仮焼粉に水、有機系バインダーを混ぜ、200℃にて噴霧乾燥を行った。プレス成形し、脱脂工程を経て1600から1700℃で2時間焼結させた後、φ300×6tとなるよう研削した。得られた焼

仮焼温度 ℃	1200	1300	1400
平均結晶径 μm	8.5	17.5	21.5
焼結体密度 g/cm ³	4.2	3.7	3.5

【0020】実施例3

重量比で炭酸ストロンチウム60%、酸化ルテニウム40%をボールミルで混合してスラリーとし、乾燥後、1230℃で仮焼合成したルテニウム酸ストロンチウム仮焼粉を得る。仮焼粉に水、有機系バインダーを混ぜ、200℃にて噴霧乾燥を行う。プレス成形し、脱脂工程を経て1680℃で2時間焼結させた後、φ300×6tとなるよう研削した。得られた焼結体中のストロンチウムのルテニウムに対するモル比は1.20で、これは良好なターゲット材料となった。

【0021】実施例4

重量比で炭酸ストロンチウム60%、酸化ルテニウム40%をボールミルで混合してスラリーとし、乾燥後、仮焼温度を1200から1400℃、焼結温度を1600から1700℃で振り、ルテニウム酸ストロンチウム焼結体中のストロンチウム量をICPにて調べた。ストロンチウム量はルテニウムに対するモル比で示した。

【0022】結果を表2に示すように、仮焼温度と焼成温度を調整することによって焼結体中のストロンチウムのルテニウムに対するモル比を制御することが可能であった。

結体は密度4.0g/cm³となり、良好なターゲット材料として使用する事が出来た。

【0015】実施例2

重量比で炭酸ストロンチウム60%、酸化ルテニウム40%をボールミルで混合してスラリーとし、乾燥後、1200から1400℃で仮焼温度を振り、ルテニウム酸ストロンチウムの平均結晶径と焼結体密度を調べた。結果を表1に示すように、いずれの場合も密度は3.5g/cm³以上となった。

【0016】一方、比較例として、酸化ストロンチウムと酸化ルテニウム粉末を混合して成形し、焼成してなる従来のルテニウム酸ストロンチウム焼結体を作製したところ、密度は2.8g/cm³と低く、内部に多数の気孔を有するものであった。

【0017】これらの本発明実施例及び比較例のルテニウム酸ストロンチウムでターゲットを作製し、図1に示す装置でスパッタリングを行ったところ、比較例のものではチャンバー内の真空度が低くなりスパッタリングの効率が悪かった。

【0018】これに対し、密度を3.5g/cm³以上とした本発明実施例では、効率的なスパッタリングを行うことができた。

【0019】

【表1】

【0023】一方、比較例として、ルテニウムに対するストロンチウムのモル比を1としたものを用意した。

【0024】これらの本発明実施例と比較例のルテニウム酸ストロンチウムを用いて、スパッタリング用ターゲットを作製し、図1に示す装置でスパッタリングを行った。その結果、比較例では、使用中にストロンチウムが蒸発して特性が低下してしまった。これに対し、ストロンチウムのルテニウムに対するモル比を1.1~1.3の範囲に設定した本発明実施例では、使用中の特性の低下は見られなかった。

【0025】

【表2】

St/Ru モル比	1600℃ 焼結	1650℃ 焼結	1700℃ 焼結
1200℃ 仮焼	1.30	1.27	1.20
1300℃ 仮焼	1.28	1.25	1.18
1400℃ 仮焼	1.26	1.22	1.15

【0026】

【発明の効果】本発明は、炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムから仮焼合成したルテニウム酸ストロンチウム

仮焼粉を原料として用いることにより、密度 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度なルテニウム酸ストロンチウム焼結体を得ることができる。また、この焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた場合、良好な誘電体膜を得ることができる。

【0027】本発明により得られたルテニウム酸ストロンチウム焼結体は、ストロンチウムがルテニウムに対してモル比で1.1から1.3倍であるため、スパッタリングの際にストロンチウムが蒸発しても良好なルテニウ

ム酸ストロンチウム膜を得ることができる。

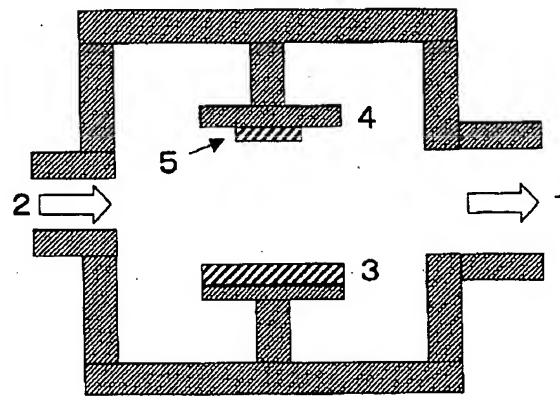
【図面の簡単な説明】

【図1】一般的なスパッタ装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1：真空ポンプ
- 2：ガス導入口
- 3：陰極（ターゲット）
- 4：陽極
- 5：基板

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA09 AA26 BA09 GA08 GA14
 4G048 AA01 AA05 AB01 AC02 AE05
 4K029 CA05 DC05 DC09 DC12
 5G303 AA10 AB20 BA09 CA01 CB32
 CB43 DA01 DA05

DETAILED DESCRIPTION

JP 2000 - 128638

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a ruthenium acid strontium target for forming in sputtering the ruthenium acid strontium film used for the memory for computers etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it is possible to use ruthenium oxide for an electrode and to use BST (barium strontium titanium) for a strong dielectric film as a capacitor of next-generation semiconductor memory, on the other hand, both affinity poses a problem. Then, by inserting ruthenium acid strontium among these, to raise adhesion is desired, and in order to form the film of this ruthenium acid strontium, sputtering is used.

[0003] The schematic diagram of the common sputtering system to drawing 1 is shown. The counterelectrode (cathode (target) 3 and anode plate 4) of two sheets is placed into a vacuum chamber, and high tension is applied. Gas inlet 2 The cation which supplied Ar gas produced glow discharge and was generated is the cathode (target) 3 which it is accelerated all over electric field and is a raw material. It collides with a front face. Therefore, in a vacuum, it is flown with momentum and the atom on the front face of a target and a molecule are a substrate 5. It deposits upwards. Therefore, cathode 3 It will be a substrate 5 if the target to accomplish is formed with the sintered compact of ruthenium acid strontium. The film of ruthenium acid strontium can be formed upwards. Thus, the technique of generating a thin film is called sputtering.

[0004] The ruthenium acid strontium target which accomplishes the conventional target was produced through shaping and baking, after mixing the fine particles of ruthenium oxide with a strontium oxide.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The above-mentioned sputtering is performed in a vacuum, and if a degree of vacuum is low at this time, the effectiveness of sputtering will fall. However, by the manufacture approach of the conventional ruthenium acid strontium sintered compact, since a high-density thing was not able to be manufactured, in the target itself, this had become the hindrance of the conditions of a high vacuum including pore (air) inside. Therefore, the target of conventional ruthenium acid strontium had the very bad effectiveness of sputtering, and it was not practical.

[0006] Moreover, when the spatter of the ruthenium acid strontium was carried out, strontium evaporated during sputtering, the strontium in the spatter film decreased in number rather than the presentation of a sputtering target, and there was a problem that a property fell. For this reason, the conventional ruthenium acid strontium sintered compact was not able to be used as a sputtering target.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In this invention, a three or more consistency 3.5 g/cm high-density ruthenium acid strontium sintered compact is obtained by using the ruthenium acid strontium temporary-quenching powder which carried out temporary-quenching composition from a strontium carbonate and ruthenium oxide as a raw material. When this uses the obtained sintered compact as a sputtering target, a good dielectric film can be obtained.

[0008] Moreover, in order to use a ruthenium acid strontium sintered compact as a sputtering target, since strontium evaporates during sputtering, the amount of strontium must be made superfluous. On the other hand, even if there are too many amounts of strontium, in order that the strontium after sputtering may remain as an impurity, a property falls. As a result of experimenting in many things from this, it found out that the mole ratio to the ruthenium of the strontium in a ruthenium acid strontium sintered compact suitable as a sputtering target was 1.1 to 1.3.

[0009] this invention controls temporary-quenching temperature and sintering temperature, after the strontium carbonate prepared by the weight ratio and ruthenium oxide prepares the mixing ratio of a strontium carbonate and ruthenium oxide at 60 to 30% 40 to 70% -- the strontium in a sintered compact -- a ruthenium -- receiving -- a mole ratio -- 1.1 from -- 1.3 The ruthenium acid strontium sintered

compact which is twice can be manufactured. When this sintered compact is used as a sputtering target, a good dielectric film can be obtained.

[0010] Furthermore, temporary-quenching temperature has desirable 1100 to 1400 degrees C. In the case of 1100 degrees C or less, an unreacted strontium carbonate remains and the consistency of a sintered compact is reduced. Above 1400 degrees C, grain growth becomes large and a degree of sintering falls.

[0011] In this invention, it mixes, after adding water and an organic system binder to the above-mentioned temporary-quenching powder and making it the shape of a slurry, and spray drying is carried out. Powder is fabricated in consideration of a sintered compact configuration, size, etc. which should be desired by the fabricating method for which it was most suitable out of the fabricating methods, such as metal mold shaping and a cold isostatic press. in order to obtain a precise sintered compact as moulding pressure at this time -- the minimum -- 0.8 ton/cm² -- it is good preferably to fabricate by two or more 1.0 ton/cm².

[0012] Baking of a molding object is performed at 1500 to 1700 degrees C. In the case of 1500 degrees C or less, a consistency cannot go up and it cannot use as a sputtering target. Moreover, above 1700 degrees C, it reacts with the base version and it becomes difficult to maintain the configuration of a sintered compact. Moreover, since ruthenium acid strontium usually has high reactivity with the alumina often used as burning tools, a zirconia or a spinel is used as burning tools.

[0013]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained.

[0014] 60% of strontium carbonates and the raw material of 40% of ruthenium oxide were mixed with the ball mill by the one-fold example quantitative ratio, and it considered as the slurry, and after desiccation, temporary-quenching composition was carried out at 1230 degrees C, and ruthenium acid strontium temporary-quenching powder was obtained. Water and an organic system binder were mixed with temporary-quenching powder, and spray drying was performed at 200 degrees C. After carrying out press forming and making it sinter at 1600 to 1700 degrees C through a cleaning process for 2 hours, grinding was carried out so that it might be set to phi300x6t. The obtained sintered compact is consistency 4.0 g/cm³. It was able to become and was able to be used as a good target ingredient.

[0015] 60% of strontium carbonates and 40% of ruthenium oxide were mixed with the ball mill by the example duplex quantitative ratio, it considered as the slurry, and the diameter of an average crystal and sintered compact consistency of a swing and ruthenium acid strontium were investigated for temporary-quenching temperature at 1200 to 1400 degrees C after desiccation. In any case, a consistency is a result as shown in a table 1 3.5 g/cm³ It became the above.

[0016] On the other hand, when the conventional ruthenium acid strontium sintered compact which mixes, fabricates and comes to calcinate a strontium oxide and ruthenium oxide powder as an example of a comparison was produced, the consistency was as low as 3 cm 2.8g /, and was what has much pores inside.

[0017] When the equipment which produces a target with the ruthenium acid strontium of these this invention examples and the example of a comparison, and is shown in drawing 1 performed sputtering, in the thing of the example of a comparison, the degree of vacuum in a chamber became low, and the effectiveness of sputtering was bad.

[0018] On the other hand, it is a consistency 3.5 g/cm³ Efficient sputtering was able to be performed in this invention example considered as the above.

[0019]

[A table 1]

仮焼温度 ℃	1200	1300	1400
平均結晶径 μm	8.5	17.5	21.5
焼結体密度 g/cm ³	4.2	3.7	3.5

[0020] 60% of strontium carbonates and 40% of ruthenium oxide are mixed with a ball mill by the

three-fold example quantitative ratio, and it considers as a slurry, and after desiccation, temporary-quenching composition is carried out at 1230 degrees C, and ruthenium acid strontium temporary-quenching powder is obtained. Water and an organic system binder are mixed with temporary-quenching powder, and spray drying is performed at 200 degrees C. After carrying out press forming and making it sinter at 1680 degrees C through a cleaning process for 2 hours, grinding was carried out so that it might be set to $\phi 300 \times 6t$. The mole ratio to the ruthenium of the strontium in the obtained sintered compact is 1.20, and this became a good target ingredient.

[0021] 60% of strontium carbonates and 40% of ruthenium oxide are mixed with a ball mill by the four-fold example quantitative ratio, and it considers as a slurry, and is [temperature / after desiccation and / temporary-quenching] ICP at 1600 to 1700 degrees C in 1200 to 1400 degrees C, and sintering temperature about the amount of strontium in a swing and a ruthenium acid strontium sintered compact. It investigated. The mole ratio to a ruthenium showed the amount of strontium.

[0022] It was possible by adjusting temporary-quenching temperature and burning temperature for a result, as shown in a table 2 to have controlled the mole ratio to the ruthenium of the strontium in a sintered compact.

[0023] On the other hand, what set the mole ratio of strontium to a ruthenium to 1 as an example of a comparison was prepared.

[0024] Using the ruthenium acid strontium of these this invention examples and examples of a comparison, the target for sputtering was produced and the equipment shown in drawing 1 performed sputtering. Consequently, in the example of a comparison, while in use, strontium evaporated and the property has fallen. On the other hand, lowering of a property in use was not seen in this invention example which set the mole ratio to the ruthenium of strontium as the range of 1.1-1.3.

[0025]

[A table 2]

Sr/Ru モル比	1600℃焼 結	1650℃焼 結	1700℃焼 結
1200℃仮 焼	1.30	1.27	1.20
1300℃仮 焼	1.28	1.25	1.18
1400℃仮 焼	1.26	1.22	1.15

[0026]

[Effect of the Invention] This invention can obtain a with an or more [3.5g //cm] 3 consistency high-density ruthenium acid strontium sintered compact by using the ruthenium acid strontium temporary-quenching powder which carried out temporary-quenching composition from a strontium carbonate and ruthenium oxide as a raw material. Moreover, when this sintered compact is used as a sputtering target, a good dielectric film can be obtained.

[0027] Since strontium is 1.1 to 1.3 times in a mole ratio to a ruthenium, the ruthenium acid strontium sintered compact obtained by this invention can obtain the good ruthenium acid strontium film, even if strontium evaporates in the case of sputtering.

[Translation done.]